



Ricerca di Sistema elettrico

## Selezione e caratterizzazione di membrane perovskitiche e a base di materiale carbonioso

*Fabio Zaza, Maria Rita Mancini, Maria Luisa Grilli, Giuliano Guidarellii, Andrea Grasso, Stefano Alfieri,  
Stefano Stendardo*

Report RdS/PAR2017/201

## SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE PEROVSKITICHE E A BASE DI MATERIALE CARBONIOSO

*Fabio Zaza<sup>1</sup>, Rita Mancini<sup>1</sup>, Maria Luisa Grilli<sup>1</sup>, Giuliano Guidarelli<sup>1</sup>, Andrea Grasso<sup>1</sup>, Stefano Alfieri<sup>2</sup>, Stefano Stendardo<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ENEA

<sup>2</sup> Università degli Studi di Roma "Sapienza"

<sup>2</sup> Dipartimento di Tecnologie Energetiche, ENEA

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Settembre 2018

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Polo Tecnologico del Sulcis

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1 – Tecnologie per impiantistica energetica "low carbon"

Obiettivo:C.1 – Materiali 'lowcost' e innovativi per la cattura della CO<sub>2</sub> e produzione di H<sub>2</sub>

Task1: Sintesi di nuovi materiali per processi di cattura e riuso del carbonio

Responsabile del Progetto:Rita Picchia

Responsabile scientifico: Stefano Stendardo

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 MEMBRANE PEROVSKITICHE.....	6
2.1.1 <i>Deposizione dello strato perovskitico su strutture metalliche porose</i> .....	6
2.1.2 <i>Caratterizzazione dello strato perovskitico</i> .....	7
2.1.3 <i>Chemimetria</i> .....	8
2.2 MEMBRANE A BASE DI MATERIALI CARBONIOSI (GO) E METALLI CATALITICI (Ni).....	10
3 - BANCO PROVA PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE.....	13
3.1 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE.....	13
3.2 TEST SPERIMENTALI DI PERMEAZIONE.....	15
4 CONCLUSIONI.....	16

## Sommario

In questa annualità si è portata avanti un'attività focalizzata sul processo di sintesi di membrane a base di: (i) perovskiti per la separazione di O<sub>2</sub> dall'aria e (ii) a base di materiale carbonioso per la separazione della CO<sub>2</sub> dall'aria. Tali membrane sono state successivamente caratterizzate attraverso un banco prova appositamente progettato e realizzato a questo scopo nelle officine ENEA.

In particolare per la sintesi di membrane perovskiti che è stato svolto anche uno studio modellistico mediante analisi chemiometrica ai fini dell'ottimizzazione del processo di permeazione. La selezione delle membrane perovskitiche è stata complementata dalla sintesi di membrane a base di ossido di grafene per la separazione della CO<sub>2</sub> da una corrente gassosa da decarbonizzare.

I test preliminari condotti sul banco prova non hanno evidenziato la selettività sperata. Tale risultato è in accordo con quanto messo in evidenza dall'esame al microscopio elettronico ed ottico che ha evidenziato una non uniformità del rivestimento di tali membrane.

I risultati sperimentali ottenuti hanno, infatti, dimostrato come il grado di copertura delle membrane qui sintetizzate deve essere aumentato per una selettività delle membrane. Questo risultato ha, quindi, consentito di ottimizzare il trattamento termochimico delle membrane aumentandone il grado di copertura.

## 1 Introduzione

L'aumento delle emissioni globali di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) dalla combustione dei combustibili fossili e da altre fonti industriali è la principale causa del riscaldamento globale antropico. L'andamento delle emissioni della  $\text{CO}_2$  riflette principalmente le attività umane legate al consumo di energia primaria che, nell'ultimo decennio, è stato causato dalla crescita economica dei Paesi emergenti. L'emissione di anidride carbonica in atmosfera è in maggior misura prodotta dalla combustione del petrolio e del carbone fossile, da centrali termoelettriche e dall'uso dei veicoli stradali; le grandi fonti fisse di produzione di  $\text{CO}_2$ , inoltre, includono l'addolcimento del gas naturale, la produzione di idrogeno per ammoniaca e ossido di etilene, impianti di produzione di ferro e acciaio, di fabbricazione di cemento e di pietra calcarea. Sono state sviluppate diverse misure per la riduzione delle emissioni di  $\text{CO}_2$  per la produzione di energia ed idrogeno in siti industriali. Possibili alternative includono il passaggio dal carbone al gas o alle energie rinnovabili, la conversione delle centrali al carbone per renderle idonee all'utilizzo di biomassa, e l'utilizzo della tecnologia di cattura e di stoccaggio del carbonio (CCS) nelle centrali elettriche. Le tecniche più utilizzate nel settore industriale per la separazione dell'anidride carbonica dagli altri componenti gassosi sono: (i) assorbimento fisico o chimico; (ii) chemi-sorbimento con sorbenti o solventi; (iii) separazione con membrane selettive. I fattori che influenzano la scelta della tecnologia sono principalmente: (i) la pressione parziale della  $\text{CO}_2$  nella corrente da decarbonizzare; (ii) l'energia richiesta per la rigenerazione del materiale che separa o cattura la  $\text{CO}_2$ ; (iii) l'impatto ambientale. Attualmente il metodo più adoperato a livello industriale è lo scrubbing chimico con solvente, una tecnologia in cui una corrente di gas viene portata in intimo contatto con un liquido allo scopo di separare determinati componenti gassosi. Tale tecnica offre notevoli vantaggi come riduzione dei costi e un consumo energetico inferiore, maggiore efficienza e migliore selettività. I solventi maggiormente adoperati sono solitamente a base di ammine, come la monoetanolamina (MEA) o la dietanolamina (DEA) e l'ammoniaca.

I solventi fisici utilizzati a livello commerciale per la tecnica di assorbimento sono il metanolo, il glicole etilenico dimetil etere, il carbonato di propilene e il carbonato di potassio. Generalmente questo tipo di separazione viene adoperata nella cattura della  $\text{CO}_2$  in pre-combustione ed utilizza solventi che creano legami più deboli rispetto a quelli chimici. Il vantaggio di questa tipologia di solventi è che lo stripping avviene riducendo la pressione con il risultato di un consumo energetico minore. Un'alternativa commercialmente possibile è l'uso delle membrane selettive.

Negli ultimi decenni, la tecnologia di separazione a membrana ha suscitato grande interesse nel campo delle separazioni selettive dei gas grazie ai potenziali vantaggi dovuti alla sua facile scalabilità, alta efficienza energetica e sostenibilità ambientale ed economica.

L'applicazione di membrane selettive risulta essere economica per flussi aventi concentrazione di  $\text{CO}_2$  elevata e ad alta pressione parziale del componente.

Pertanto, in questa annualità sono stati eseguiti studi volti alla individuazione di nuove tipologie di membrane per rendere le tecnologie di cattura della  $\text{CO}_2$  sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico, riducendo la richiesta di energia per la loro rigenerazione. In particolare l'attenzione è stata rivolta verso materiali a basso impatto ambientale come ad esempio materiali solidi a base di carbonio (ossido di grafene) e perovskiti. A tal fine sono state prodotte e selezionate membrane ad ossido di grafene (GO) supportate da strutture metalliche (AISI 316) porose. Nell'ambito dei processi di rigenerazione dei sorbenti nella tecnologia CaL, lo studio, in continuità con la precedente annualità, è stato focalizzato, invece, sull'applicazione delle membrane perovskitiche. Lo studio delle membrane perovskitiche è stato supportato da un'analisi chemiometrica volta all'ottimizzazione del processo di sintesi.

## 2 Materiali e metodi

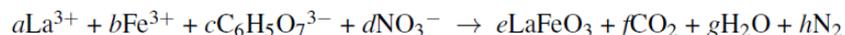
### 2.1 Membrane perovskitiche

Nel corso della precedente annualità è stato selezionato un processo di sintesi di membrane perovskitiche, opportunamente caratterizzate, basato sull'utilizzo di un cilindro cavo di acciaio AISI 316, materiale che, in precedenti esperimenti, ha già dimostrato di essere in grado di generare il miglior film perovskitico rispetto ad altre leghe a parità di condizioni di sintesi. Le perovskiti individuate nell'annualità precedente sono ossidi con formula generale  $ABO_3$  dove A e B sono cationi metallici di dimensioni diverse: B è uno ione di piccole dimensioni che forma ottaedri  $BO_6$  tra loro legati mediante la condivisione di un vertice; A è uno ione di grandi dimensioni che si inserisce negli interstizi della struttura reticolare creata dagli ottaedri  $BO_6$ .

In questa annualità è stato progettato e costruito un banco prova per il test di permeazione di membrane per la separazione di un componente gassoso da una miscela di gas.

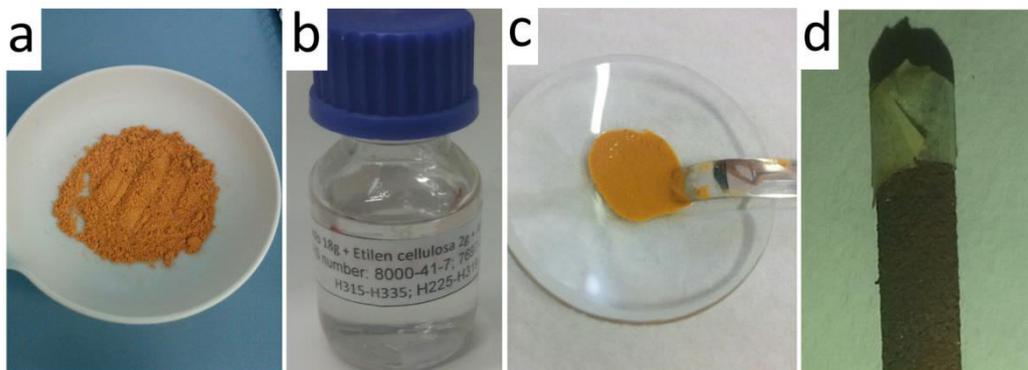
#### 2.1.1 Deposizione dello strato perovskitico su strutture metalliche porose

La polvere di  $LaFeO_3$  viene preparata attraverso la tecnica dell'auto-combustione. La reazione globale di sintesi utilizzata anche nell'annualità precedente è:



La preparazione delle membrane micrometriche supportate da una matrice metallica è stata completata ricoprendo i pori dei cilindri d'acciaio porosi con polvere di Perovskite (Figura 1(a)).

A tal fine è stata preparata una pasta (Figura 1(c)) costituita dal 70% di Perovskite e il 30% di una soluzione organica a base di etilen cellulosa, terpineolo e etanolo (Figura 1(b)). Tale pasta è stata depositata sulla superficie dei cilindri, che successivamente sono stati calcinati per rimuovere la parte organica e promuovere la sinterizzazione della polvere (Figura d).

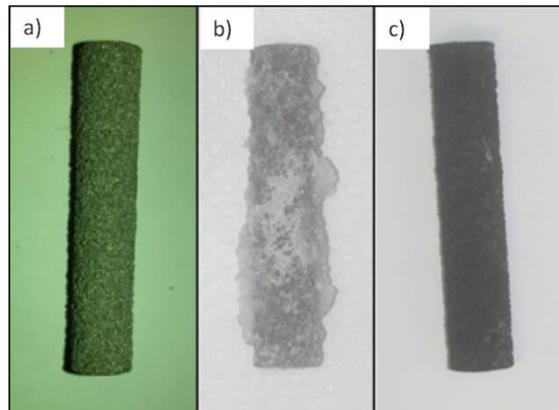


**Figura 1 (a) membrane micrometrica a base di perovskite; (b) soluzione organica; (c) pasta liquida; (d) struttura metallica impregnata di pasta perovskitica**

Il processo di sintesi della polvere mostrata in Figura 1(a) si compone, essenzialmente, di tre fasi fondamentali: dissoluzione, essiccazione e combustione. Durante la prima fase i reagenti vengono dissolti in una soluzione acquosa con una minima quantità di liquido. Dopo aver dissolto i nitrati di metallo e l'acido citrico in acqua, viene aggiunto alla soluzione il nitrato di ammonio per ottenere il rapporto molare desiderato tra l'acido citrico e il nitrato ossidante. La seconda fase viene effettuata a bassa temperatura (100 C°) ed include l'evaporazione del solvente e la polimerizzazione degli ioni di citrato. Durante la reazione di condensazione tra i monomeri l'acqua prodotta viene continuamente rimossa per ottenere un materiale polimerico completamente asciutto. La fase finale prende avvio con l'aumento della temperatura fino alle condizioni di ignizione della miscela, intorno ai 200 C°. Il calore che si genera promuove la formazione di ossidi misti, grazie all'intimo contatto tra i metalli. La polvere ottenuta è un materiale nano-

dimensionato e nano-strutturato, poiché i processi di combustione impiegando alcuni secondi, permettono la crescita delle particelle e il processo di sinterizzazione.

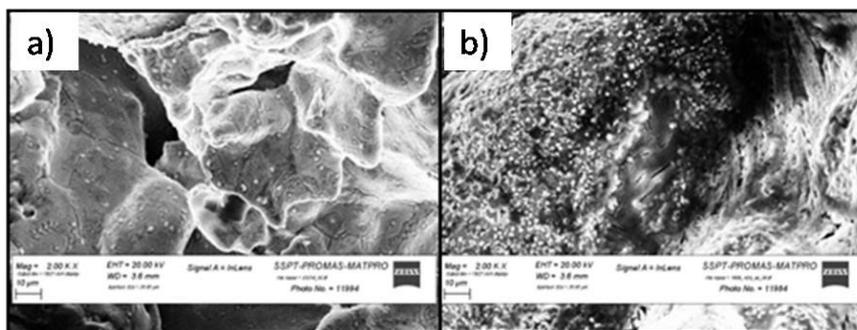
In Figura 2(a) è riportata la membrana commerciale utilizzata come supporto alla membrana perovskitica. Si tratta di un cilindro poroso, di porosità media intorno ai 40 nm, ottenuta attraverso un processo di sinterizzazione di polvere AISI316. Tali cilindri sono stati trattati termochimicamente in un bagno di sali fusi costituito da una miscela di carbonati (Figura 2(b)). Il prodotto finale è mostrato in Figura 2(c).



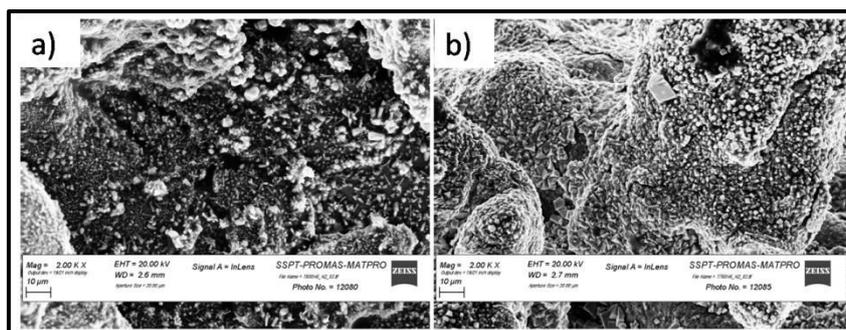
**Figura 2** Cilindri in acciaio AISI316 poroso: a) cilindro non trattato; b) cilindro trattato con residui di carbonato in superficie; c) cilindro trattato e pulito in un bagno di acido acetico.

### 2.1.2 Caratterizzazione dello strato perovskitico

Dopo il trattamento termochimico del setto poroso tal quale (Figura 2), si nota la formazione di un film di perovskite sulla superficie dell'acciaio, Figura 2 (b-c). La porosità dei cilindri risulta essere anche diminuita (Figura 3).

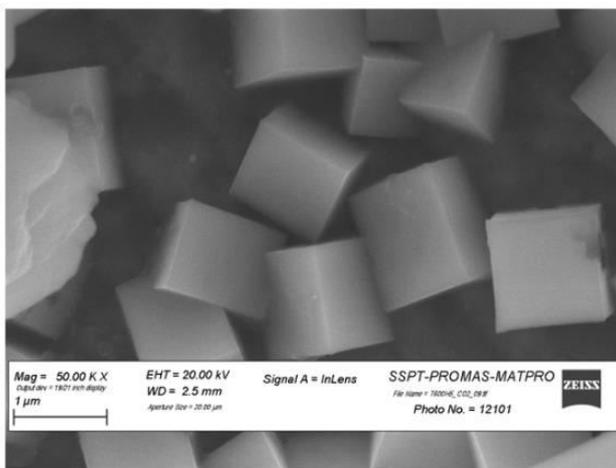


**Figura 3** Immagini al SEM con ingrandimento 2kX: A) cilindro non trattato; B) cilindro trattato



**Figura 4 Effetto della temperatura sul gradi di ricopertura dell'acciaio da parte dei cristalli di perovskite**

Aumentando la temperatura del crogiolo nel bagno di sali fusi da 600°C (Figura 4(a)) a 760°C (Figura 4(b)) in azoto, aumenta il grado di ricopertura della superficie dell'acciaio sia perché aumenta il numero di cristalli di perovskite sia perché tali cristalli sono di dimensioni maggiori.



**Figura 5 Cristalli cubici di perovskite ottenuti grazie alla presenza di CO2 durante la sintesi in bagno di sali fusi**

La presenza di CO<sub>2</sub> durante la sintesi nel bagno di sali fusi porta alla formazione di cristalli cubici perfetti (Figura 5).

I pori dei cilindri trattati sono stati ricoperti con nanopolvere di perovskite per essere testati come membrane mediante una cella in acciaio mostrata nel capitolo 3 in cui si descrive la progettazione e la realizzazione del banco prova per lo studio della permeazione.

### 2.1.3 Chemiometria

Per ottimizzare la sintesi è stato effettuato uno studio sistematico secondo i principi del Quality by Design, QbD, mediante un disegno sperimentale a due fattori e tre livelli e una successiva analisi multivariata. In particolare sono stati studiati gli effetti della temperatura e della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera sulle dimensioni dei cristalliti di perovskite formati.

I dati sperimentali sono stati elaborati mediante una regressione multipla con un polinomio contenete termini lineari e interferenti:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Dove x<sub>1</sub> e x<sub>2</sub> sono variabili indipendenti adimensionali correlate alle variabili indipendenti reali T (°C) e CO<sub>2</sub> (%); mentre y rappresenta la variabile dipendente, che è la misura delle dimensione dei cristalli di perovskite, D (nm). I coefficienti b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>11</sub> e b<sub>22</sub> rappresentano l'effetto diretto della temperatura e della concentrazione di CO<sub>2</sub> sulle dimensioni dei cristalli, mentre b<sub>12</sub> rappresenta l'effetto indiretto, ovvero la mutua interazione tra temperatura e concentrazione.

**Tabella 1 Matrice del modello chemiometrico: risposta del modello ai vertici della matrice**

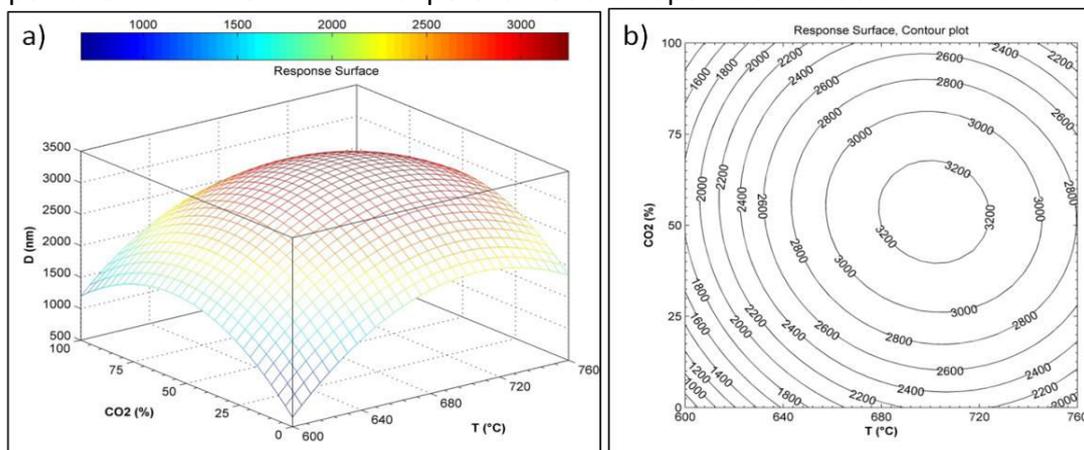
	Model Matrix		Experimental Matrix		Response
	X1	X2	T (°C)	CO <sub>2</sub> (%)	D (nm)
Ex1	-1	-1	600	0	650
Ex2	1	-1	760	0	1850
Ex3	-1	1	600	100	1200
Ex4	1	1	760	100	1950
Ex5	0	0	680	50	3200

In Figura 6 vengono riportate le micrografie dei cinque campioni sintetizzati secondo il modello chemiometrico mostrato Tabella 1.



**Figura 6 Micrografie SEM dei cinque campioni sintetizzati secondo il modello chemiometrico**

Il modello matematico, ottenuto dalla regressione multipla, consente di definire le condizioni ottimali per la realizzazione di un film di perovskite sulla superficie di acciaio.



**Figura 7 Modello chemiometrico per la sintesi ottimale dello strato perovskitico sulla struttura metallica porosa**

In Figura 7 è riportato l'effetto diretto ed indiretto delle condizioni operative, quali temperatura del forno e composizione del gas gorgogliante all'interno dei sali fusi. Si nota come le alte

temperature e la presenza di CO<sub>2</sub> favoriscano la formazione dei cristalli di perovskite. Il grafico bidimensionale riportato in Figura 7(a) con le linee di livello in Figura 7(b) è utilizzabile per individuare le condizioni ottimali per realizzare uno strato di perovskite con cristalli aventi le dimensioni desiderate. In particolare per la temperatura e la corrente di CO<sub>2</sub> utilizzate nella sintesi dello strato perovskitico sono stati scelti, rispettivamente, i seguenti intervalli: 680-720 °C e 50-55 %. L'accuratezza della regressione multipla è stata confermata dal valore minore di uno della curva di Leverage mostrata in Figura 8.

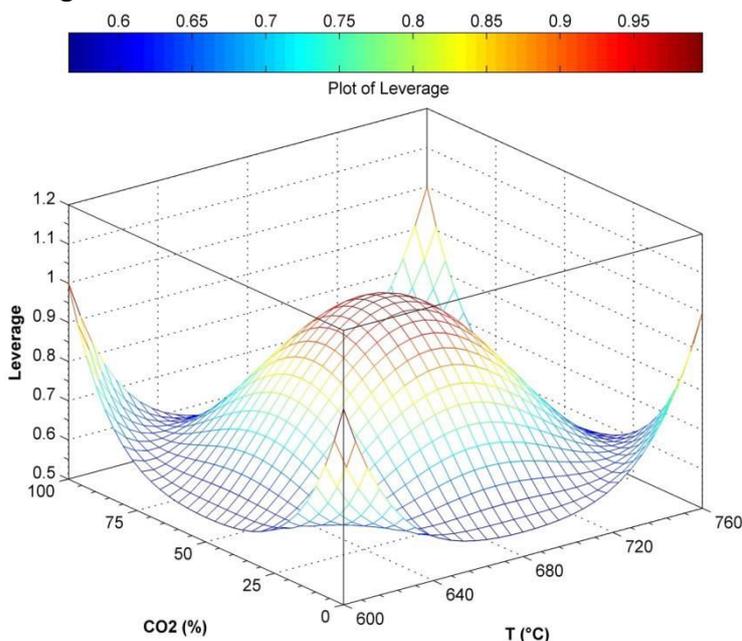


Figura 8 Curva di Leverage per la misura dell'accuratezza della regressione multipla mostrata nella Figura 7.

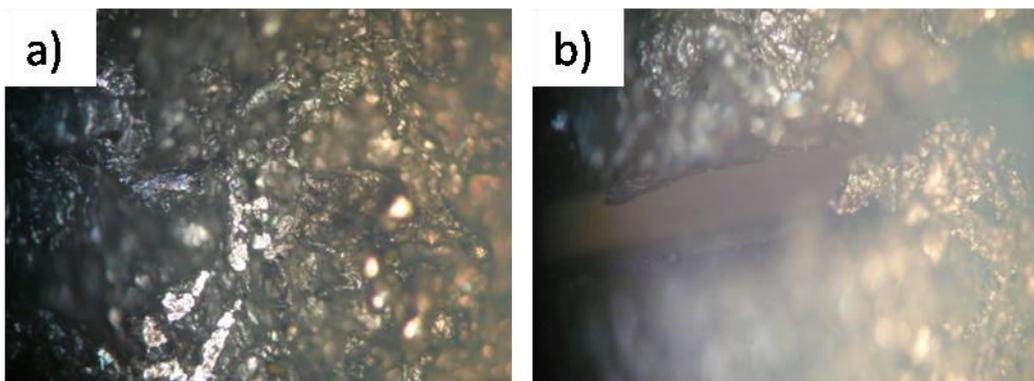
## 2.2 Membrane a base di materiali carboniosi (GO) e metalli catalitici (Ni)

Durante l'annualità passata è stata studiata la capacità sorbente dell'ossido di grafene (GO) tal quale e funzionalizzato con il Ca (GO-Ca) mediante cicli di assorbimento/desorbimento ad elevata temperatura (650°C/850°C) in bilancia termogravimetrica. L'attività prevista in questa annualità riguarda prove di assorbimento/separazione di CO<sub>2</sub> da gas sintetico combustibile o da fumi di combustione attraverso sorbenti/membrane a base di GO. La geometria delle membrane è la stessa di quella delle membrane perovskitiche descritte precedentemente. Le membrane cilindriche AISI 316 sono state rivestite esternamente da un metallo catalitico, il Nickel (Ni), e alcune di esse ulteriormente rivestite internamente ed esternamente da ossido di grafene, come descritto successivamente. Il rivestimento della membrana con un film di Ni di spessore di circa 30 nm è stato effettuato mediante evaporazione termica, utilizzando l'evaporatore Balzers mostrato in Figura 9. Il rivestimento della membrana può anche essere effettuato nei nostri laboratori mediante la tecnica dello sputtering a radio frequenza che permette di ottenere dei film metallici di ottima qualità e bassa rugosità. Entrambe le tecniche sono "line of sight", consentono cioè il rivestimento uniforme di strutture a geometria planare, non garantendo un rivestimento conforme di geometrie complesse. Tuttavia, l'evaporazione termica risulta migliore per il ricoprimento esterno di geometrie tubolari, ed inoltre nei nostri impianti di evaporazione il substrato può essere messo in rotazione e/o inclinato durante la deposizione, in modo da ridurre le superfici in ombra e migliorare l'uniformità del rivestimento. Lo spessore del film di Ni evaporato è stato misurato mediante bilancia al quarzo e calibrato da misure di profilometria (profilometro KLA-Tencor P-10) ottenute su un substrato di riferimento planare.



**Figura 9 Evaporatore termico Balzers.**

La Figura 10 mostra l'immagine al microscopio ottico della membrana rivestita dal film di Ni che mostra un ricoprimento uniforme della superficie. Non si osservano al microscopio ottico differenze nelle micrografie della membrana rivestita e non.



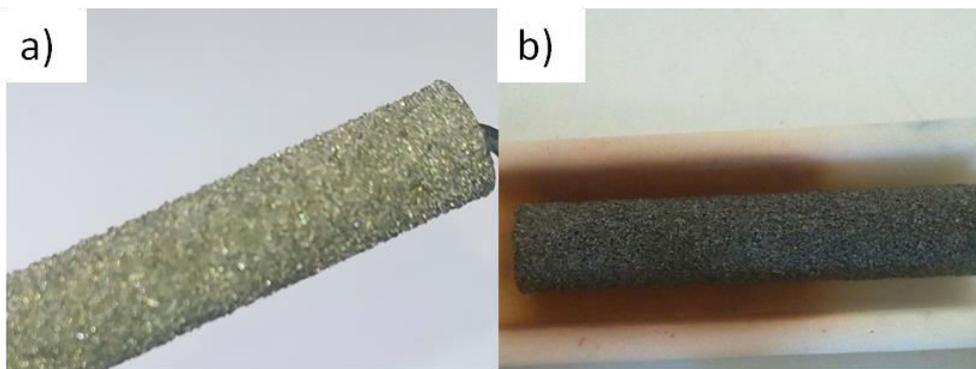
**Figura 10 Micrografia ottica della membrana rivestita dal film di Ni (a) e confronto tra membrana rivestita dal film di Ni e membrana non rivestita (b).**

Il Ni è stato scelto come supporto catalitico in alcune membrane a base di ossido di grafene. Per lo studio delle membrane a base carboniosa, si è scelto di rivestire le membrane cilindriche di acciaio inossidabile AISI 316 esternamente e internamente con ossido di grafene (GO). L'ossido di grafene utilizzato in questa attività di ricerca è stato ottenuto dall'ossidazione della grafite tipo Flakes commerciale seguendo il metodo di Hummers modificato e successivamente purificato mediante un processo di microfiltrazione tangenziale ed essiccato a 60°C in stufa. In questo caso, il rivestimento è stato effettuato per immersione delle membrane in una dispersione acquosa di GO con concentrazione pari a 2 mg/ml. Prima di procedere alla fase di rivestimento delle membrane, la dispersione di GO è stata sonicata in un bagno ad ultrasuoni alla frequenza di 37 kHz e potenza di 100 Watt per 60 minuti. Il rivestimento per immersione è avvenuto inserendo le due membrane da trattare prima in un dispositivo ruotante e poi immergendole sotto rotazione per 1 ora nella dispersione di ossido di grafene sonicata. In Figura 11 è mostrato il set-up dell'operazione di rivestimento per immersione.

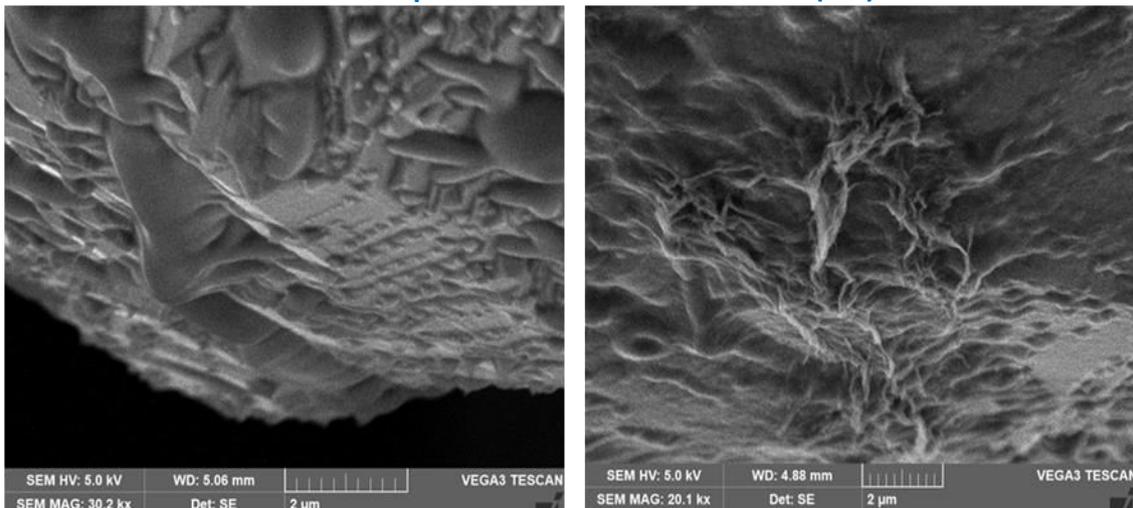


**Figura 11 Set-up dell'operazione di rivestimento delle membrane per immersione in una soluzione di GO**

In Figura 12 sono mostrate le immagini di una membrana utilizzata prima e dopo la fase di rivestimento con l'ossido di grafene ed essiccazione in aria dove è evidente la variazione di colore prima e dopo il trattamento mentre in Figura 13 le stesse sono state viste al SEM. L'immagine SEM a destra relativa alla membrana trattata con l'ossido di grafene, presenta la tipica morfologia a foglio del GO.



**Figura 12 Immagine di una membrana di acciaio inossidabile AISI 316: a sinistra tal quale e a destra dopo la fase di rivestimento con (GO)**

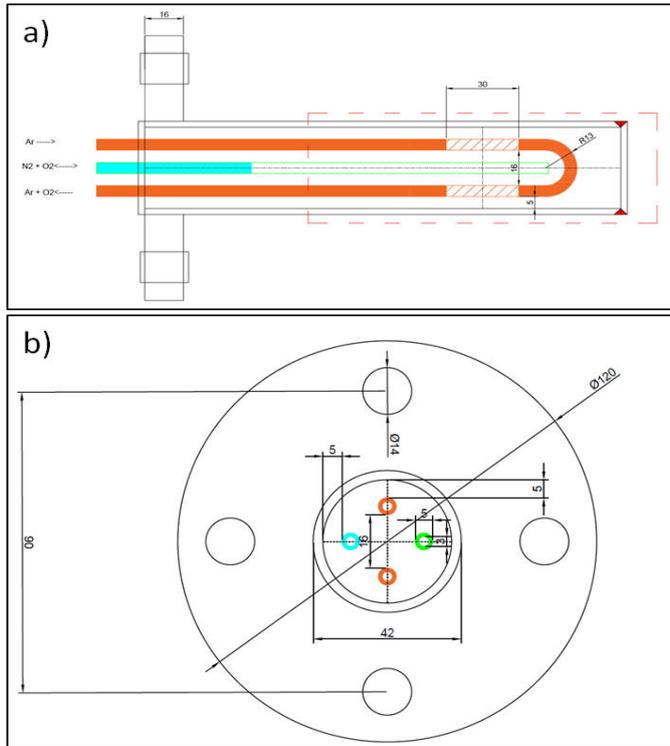


**Figura 13 Micrografie SEM delle membrane: a sinistra membrana tal quale e a destra dopo la fase di rivestimento con GO**

### 3 - Banco prova per la caratterizzazione delle membrane

#### 3.1 Progettazione e realizzazione

Per effettuare i test di permeazione di  $O_2$  oppure  $CO_2$  è stato progettato e realizzato il banco prova (*test-rig*) riportato in Figura 15 che prevede:



**Figura 14 Dimensioni principali del banco prova per la caratterizzazione delle membrane**

Un guscio cilindrico esterno in acciaio AISI316 avente diametro esterno di 42,4 mm (nero);

- Un tubo ad U in acciaio AISI316 avente diametro esterno 5 mm e interno 3 mm sul quale verranno alloggiare le due membrane perovskitiche (arancione) o a base di GO;

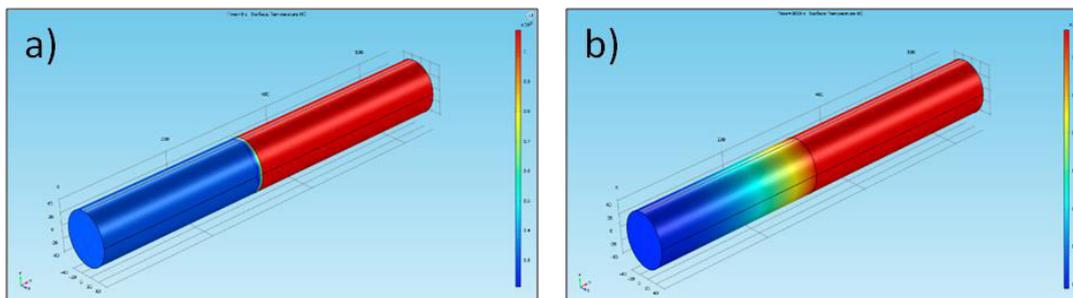
- Due tubi in acciaio AISI316 aventi diametro esterno 5 mm e interno 3 mm attraverso i quali l'ambiente sarà riempito con  $N_2$  ed il gas da separare ( $CO_2$ , oppure  $O_2$ ) per verificare la selettività delle membrane attraverso la membrana (azzurro e verde).

All'interno del tubo ad U sarà fatto fluire argon come gas carrier, il quale trasporterà l'ossigeno permeato al di fuori, in modo tale

da mantenere sempre massima la differenza di pressione parziale di  $O_2$  tra i due lati della membrana.

Il guscio cilindrico contenente i tubi è saldato ad un fondello a destra, mentre sul lato sinistro sono utilizzate due flange del tipo EN1092-1 per inserire i tubi di adduzione e prelievo dei gas utilizzati. I collegamenti dei tubi con la flangia sono stati oggetto di una delle fasi più complesse del progetto. In particolare, non potendo eseguire una saldatura sulle quattro estremità dei tubi, a causa della ridotta misura di soli 16 mm di interasse, si è stabilito di procedere con la brasatura, tecnica che consiste nel collegare pezzi metallici con l'ausilio di un metallo d'apporto, senza la fusione dei componenti da assemblare. Nella brasatura il metallo d'apporto penetra per capillarità fra i pezzi da assemblare e quindi permette il collegamento dei tubi alla flangia, nonostante lo spazio di lavoro così ridotto. Questa procedura presenta tuttavia un grande limite legato alla temperatura di esercizio. Utilizzando come metallo d'apporto una lega basso fondente si è posta attenzione affinché la flangia non si riscaldasse oltre i  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante il normale esercizio, in modo da non compromettere la tenuta ottimale.

Per verificare questa condizione è stato quindi necessario effettuare un preliminare studio termico con il software COMSOL Multiphysics, in maniera tale da controllare che l'estremità sinistra del tubo non superasse mai la temperatura limite durante tutto il periodo del test. Dalla simulazione numerica mostrata in Figura 15 è emerso che dopo 60 minuti, tempo abbondantemente sufficiente per eseguire il test di permeazione, la temperatura dell'estremità sinistra del tubo non supera i  $200\text{ }^\circ\text{C}$  nonostante l'interno del forno sia a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , consentendo quindi di procedere con la brasatura. Una volta progettato, il modulo è stato realizzato nelle officine ENEA (vedi Figura 16(b)). L'ovale rosso mostra le membrane selezionate a base di perovskite (vedi sezione 2.1).

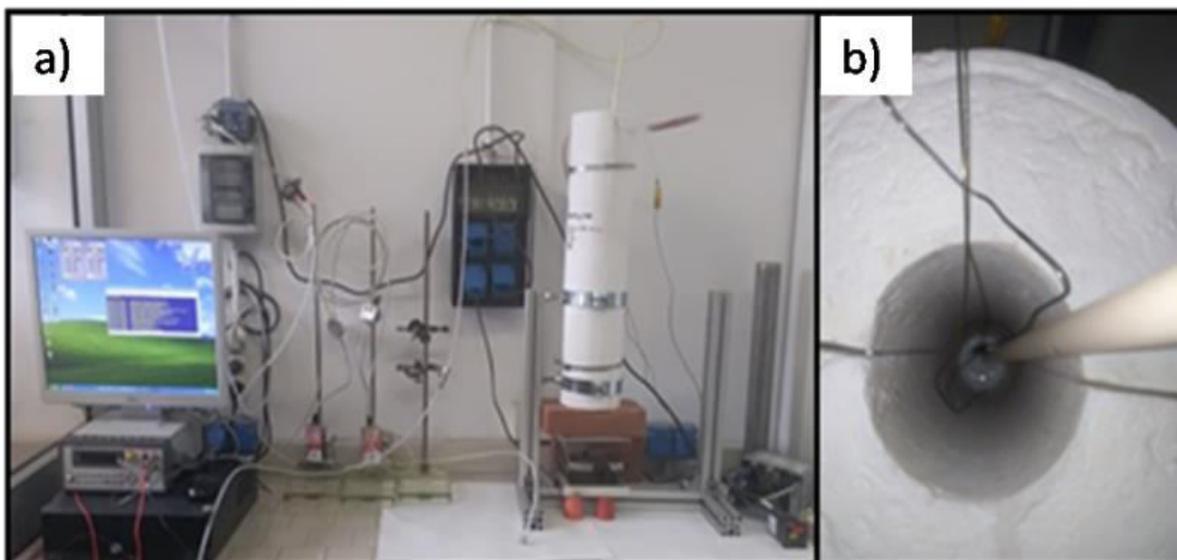


**Figura 15(a) Profilo di temperatura del tubo interno all'istante  $t = 0$  s; (b) Profilo di temperatura del tubo all'istante  $t = 3600$  s.**



**Figura 16 Banco prova realizzato in acciaio per testare le prestazioni delle membrane secondo il disegno riportato in Figura 15**

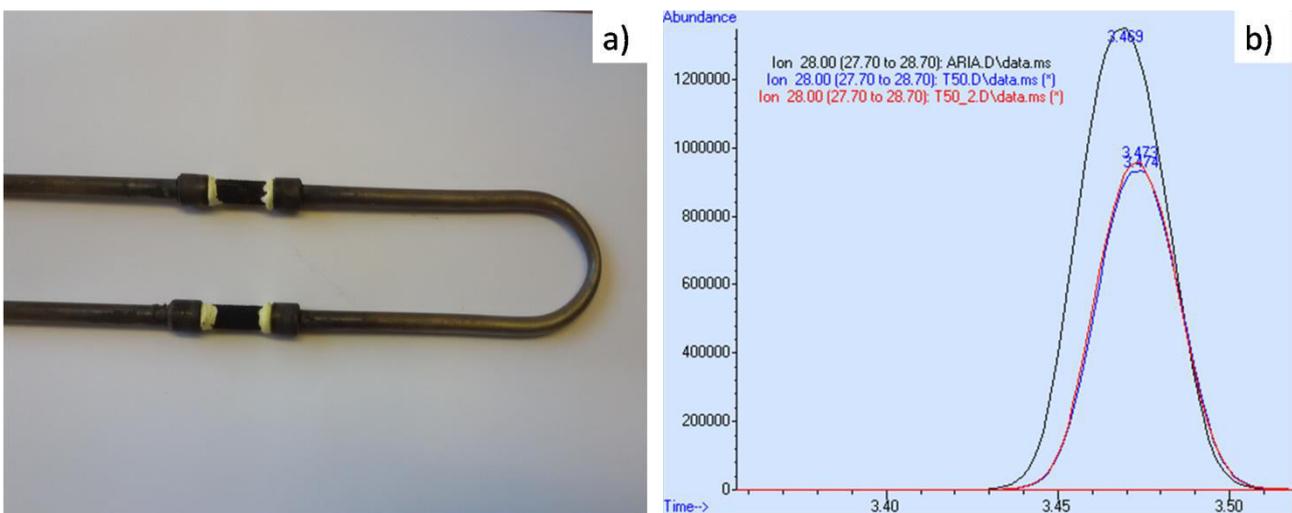
E' stato predisposto un forno tubolare del diametro interno di 5 centimetri (Figura 17(a)), all'interno del quale (Figura 17(b)), è stata inserita la struttura progettata (Figura 16) appositamente per eseguire le misure.



**Figura 17 a) Strumentazione, che include un forno tubolare e regolatori di flusso; b) Crogiolo contenete il cilindro di acciaio AISI316.**

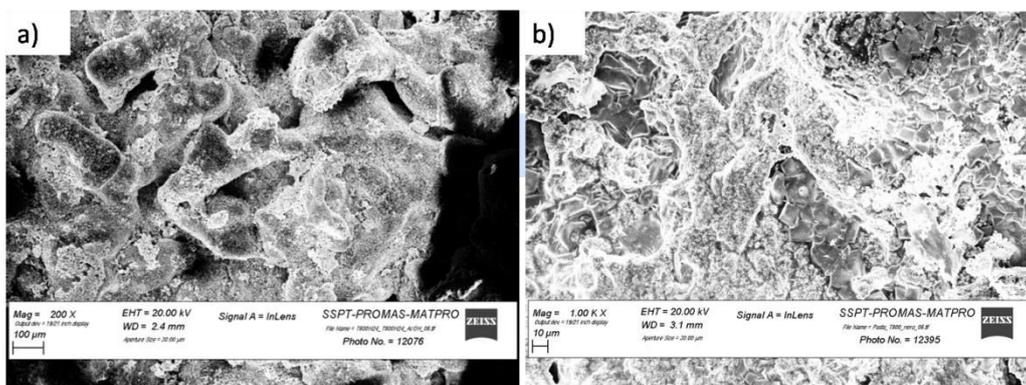
### 3.2 Test sperimentali di permeazione.

Le candele di acciaio vergini presentano pori con diametro di circa 40 nanometri. I trattamenti termochimici descritti nella sezione 2.1 e 2.2 mirano a riempire completamente i pori. Uno degli obiettivi di questa attività è lo studio del grado di ricopertura delle candele attraverso il banco prova appena descritto. I cilindri porosi sono stati innestati sul tubo di acciaio dove è stato fatto fluire argon durante il test di permeazione. I test preliminari condotti non hanno evidenziato la selettività sperata. Tale risultato è in accordo con quanto messo in evidenza dall'esame al microscopio elettronico ed ottico che ha evidenziato una non uniformità del rivestimento di tali membrane. A titolo di esempio, in Figura 18(a) viene mostrato il tubo interno ad U in cui vengono innestate le membrane perovskitiche. La Figura 18(b) mostra, invece, il cromatogramma del permeato.



**Figura 18(a) Tubo interno completo di setti porosi; (b) gascromatogramma del permeato di membrane perovskitiche**

Tale analisi ha evidenziato la presenza di azoto nel permeato da attribuire molto probabilmente al non completo riempimento dei pori delle candele in acciaio. In questo grafico, sono riportati i picchi relativi all'azoto dell'aria (in verde) e all'azoto del gas in uscita (in rosso). La conferma della presenza di fessure e di mancato ricopertura è stata ottenuta mediante l'analisi al microscopio a scansione elettronica. La Figura 19(a) mostra il grado di copertura della candela caratterizzata attraverso il cromatogramma mostrato in Figura 18(b).



**Figura 19(a) grado di copertura delle candela caratterizzata attraverso il cromatogramma in Figura 18; (b) membrana con un maggiore grado di ricopertura**

Per risolvere il problema di leakage, si è effettuata una ricopertura migliore. L'analisi al SEM mostrata in Figura 19(b) sembra mostrare il completo riempimento dei pori, ma il banco prova delle membrane e le analisi dei gas in uscita mediante tecniche cromatografiche potranno corroborare questa osservazione.

## 4 Conclusioni

L'obiettivo principale dell'attività mostrata in questo rapporto è da una parte la sintesi di membrane perovskiti e membrane a base di materiale carbonioso e dall'altra la caratterizzazione di queste attraverso un banco prova appositamente progettato e realizzato a questo scopo nelle officine ENEA.

I test sperimentali sulla permeazione condotti attraverso il banco prova hanno dimostrato come il grado di copertura delle membrane qui sintetizzate e selezionate è risultato insufficiente per una buona selettività delle stesse. Questo risultato ha, quindi, consentito di ottimizzare il trattamento termochimico delle candele aumentandone il grado di copertura. Nel prossimo futuro sono previsti ulteriori test sulla permeazione delle candele sintetizzate con un maggiore grado di ricopertura.

## 5 Ringraziamenti

Gli Autori ringraziano la Dott.ssa Livia della Seta del Laboratorio ENEA: Sviluppo di Processi Chimici e Termofluidodinamici per l'Energia per aver fornito le analisi al microscopio elettronico relative alle membrane carboniose e valide indicazioni per una loro interpretazione.